

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-058045

(43)Date of publication of application : 25.02.2000

(51)Int.Cl.

H01M 4/12

H01M 4/42

H01M 6/08

(21)Application number : 10-226063

(71)Applicant : TOSHIBA BATTERY CO LTD

(22)Date of filing : 10.08.1998

(72)Inventor : KOBAYASHI KAZUNARI

HIKATA SEIICHI

MAEDA MUTSUHIRO

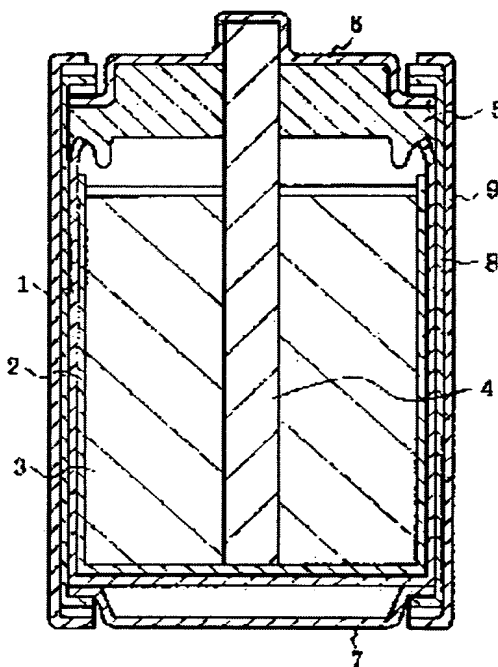
MIYASAKA KOJIRO

## (54) MANGANESE DRY BATTERY

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To use a zinc negative electrode can to which lead or cadmium is not added in view of environmental issue, prevent reduction in anti-corrosiveness caused by these non-additions, and reduce dispersion of battery performance, in a manganese dry battery.

**SOLUTION:** This manganese dry battery uses zinc alloy negative electrode can 1, to which lead or cadmium is not added, and uses electrolyte mainly composed of zinc chloride as its electrolyte. As the zinc alloy negative electrode can 1, a can is used which is formed by rolling zinc alloy formed by adding bismuth not less than 1,000 ppm in relation to zinc metal amount to the zinc metal with purity more than 99.99 wt.%, in a surface temperature range of the alloy of 270° C-350° C, and then by producing the can. Through limiting the bismuth concentration range and surface temperature range in thermal rolling, anti-corrosiveness of the battery is improved and the dispersion of battery performance is reduced to stabilize the quality.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-58045

(P2000-58045A)

(43) 公開日 平成12年2月25日 (2000.2.25)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
H 0 1 M 4/12		H 0 1 M 4/12	C 5 H 0 0 3
4/42		4/42	5 H 0 1 5
6/08		6/08	A 5 H 0 2 4

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平10-226063

(22) 出願日 平成10年8月10日 (1998.8.10)

(71) 出願人 000003539

東芝電池株式会社

東京都品川区南品川3丁目4番10号

(72) 発明者 小林 一成

東京都品川区南品川三丁目4番10号 東芝電池株式会社内

(72) 発明者 日方 誠一

東京都品川区南品川三丁目4番10号 東芝電池株式会社内

(74) 代理人 100087332

弁理士 猪股 祥晃

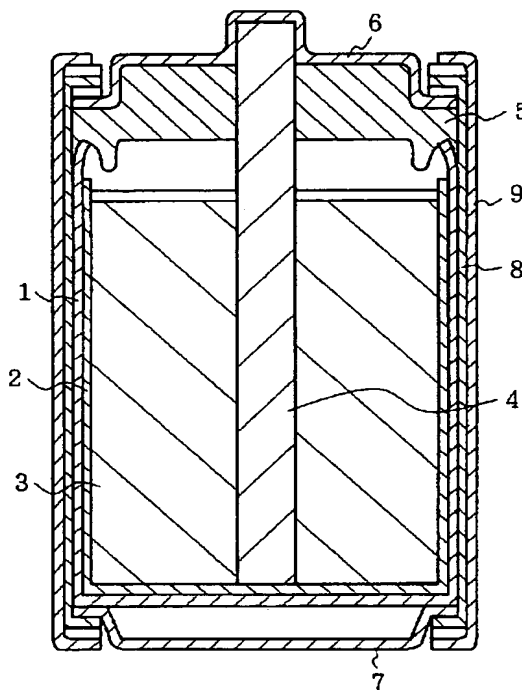
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マンガン乾電池

(57) 【要約】

【課題】 マンガン乾電池において、環境問題の観点からその亜鉛負極缶として鉛およびカドミウムを添加しないものを使用し、これらの無添加によって起こる防食性の低下を改善するとともに電池性能のばらつきを低減する。

【解決手段】 負極としてカドミウムおよび鉛を添加しない亜鉛合金負極缶1を用い、電解液として塩化亜鉛を主体とする電解液を用いたマンガン乾電池であって、亜鉛合金負極缶として、純度99.99重量%以上の亜鉛地金にビスマス亜鉛地金重量に対して1000ppm以上添加した亜鉛合金を、合金の表面温度が270℃～350℃の範囲で圧延した後製缶したものを使用する。このようなビスマス濃度範囲、および熱圧延の表面温度範囲に限定したことによって、電池の防食性が改善され、かつ電池性能のばらつきが低減して品質が安定化する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 負極としてカドミウムおよび鉛を添加しない亜鉛合金負極缶を用い、電解液として塩化亜鉛を主体とする電解液を用いたマンガン乾電池において、亜鉛合金負極缶として、純度99.99重量%以上の亜鉛地金にビスマス亜鉛地金重量に対して1000ppm以上添加し、得られた亜鉛合金をその表面温度が270℃～350℃の範囲で圧延した後製缶した負極缶を用いたことを特徴とするマンガン乾電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、カドミウムおよび鉛を添加しない負極缶を用いたマンガン乾電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】マンガン乾電池の負極には古くから容器を兼ねる亜鉛缶（以下、負極缶という）が用いられている。負極缶には、その製缶加工の際に必要な延伸性や機械的強度、さらには電解液に対する耐食性を付与する目的で、200～600ppmのカドミウムと50ppm

以上の鉛を含んだ亜鉛合金が用いられてきた。【0003】この亜鉛合金に含まれる鉛は微量ではあるが人体に有害であり、その流通が増え消費量が多くなるにつれて、産業廃棄物や家庭廃棄物に混入して廃棄される鉛による環境汚染が問題となり、それを防止することが急務となった。その結果、鉛を配合しない亜鉛合金の使用が強く望まれている。

【0004】しかしながら、亜鉛合金から単に鉛を除いて調製した亜鉛合金は、負極缶にしたときに電池内の電解液によって腐食しやすくなり、放電性能の劣化や長期貯蔵性が大幅に低下するという問題がある。

【0005】そこで、近年、鉛に替わる元素としてビスマスの添加が提案されている（例えば、特開平6-302323、特開平7-45272、特開平7-94193、特開平7-94194、特開平8-22821）。また、カドミウムも同様に環境汚染の問題があり、カドミウムをマグネシウムで代替する技術が提案されている（特開平6-20689）。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、鉛に替わる元素としてビスマスを添加した場合には、防食性は従来と同様に達成されるが、電池性能のばらつきが従来よりも大きくなり、製品の安定化を高い水準で達成することができなかった。

【0007】本発明は上記問題に対処してなされたもので、鉛およびカドミウムを添加しない負極缶を使用したマンガン乾電池において、電解液に対する防食性を改善するとともに電池性能のばらつきを低減して、製品の品質を安定化することを目的とするものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、負極としてカドミウムおよび鉛を添加しない亜鉛合金負極缶を用い、電解液として塩化亜鉛を主体とする電解液を用いたマンガン乾電池において、亜鉛合金負極缶として、純度99.99重量%以上の亜鉛地金にビスマスを亜鉛地金重量に対して1000ppm以上添加し、得られた亜鉛合金をその表面温度が270℃～350℃の範囲で圧延した後製缶した負極缶を用いたことを特徴とする。

【0009】従来は、亜鉛合金の圧延工程を180℃～220℃程度で行っていたが、本発明では上記したように、亜鉛合金の圧延工程における表面温度を270℃～350℃の範囲とした。こうにすると、従来のビスマス添加により生じた電池性能のばらつきが低減し、品質の安定したものが見られる。これは、この温度範囲とすることによって亜鉛合金中にビスマスが固溶して比較的均一に分散できるためと考えられる。圧延工程における表面温度が270℃より低い場合は、亜鉛中に存在するビスマスの分散性が悪くなり、ばらつきを低減できず品質の安定化が図れない。また、この表面温度が350℃を越えると圧延工程上でばらつきが多くなり、電池品質の安定化が得られない。

【0010】ビスマスの添加は、1000ppm未満では品質のばらつきを低減させる効果は得られないので、1000ppm以上とする。なお、亜鉛にはその精練の過程で不可避免的にppm単位の銅、鉄、カドミウムなどの不純物が含有されるが、この程度の不純物の存在は問題にならない。

## 【0011】

【発明の実施の形態】電解精練した純度99.99重量%以上の亜鉛地金に下記の表1～2に示す量のビスマスを添加した。この亜鉛合金を下記表1～3に示す圧延温度（合金表面温度）で熱圧延処理した後、所定の大きさに打ち抜いて得られた亜鉛合金ペレットを、鱗片状黒鉛とホウ酸との混合物を潤滑剤として衝撃押出法によって製缶し、亜鉛合金負極缶を作製した。

【0012】次に、純度75%以上の二酸化マンガンを60重量部、アセチレンブラック10重量部および酸化亜鉛0.6重量部をよく混合し、これに塩化亜鉛25重量%、塩化アンモニウム2.0重量%を含有する電解液49重量部を加え、よく混合し、均一な正極合剤を調製した。また、セパレータとして、電解液保持用の澱粉をクラフト紙に塗布したものを用意した。

【0013】これらの材料を用いて、図1に示すR20型マンガン乾電池を作製した。同図において、1は亜鉛負極缶、2はセパレータ、3は正極合剤、4は炭素棒、5は封口体、6は正極端子板、7は負極端子板、8は絶縁チューブ、9は外装缶である。

【0014】このように作製した電池を20℃±1℃の恒温室内で7日間エージングした後、20Ω間欠放電（JIS規格；評価項目）し、0.9Vまでの持続時間を測

3

定した。測定結果の各平均値 ( $\bar{x}$  バー) とばらつき ( $s$ ) を表1、表2、表3に示す。表1は本発明の実施例、表2は比較例、表3は鉛を添加した従来品の測定値を示している。評価電池数は12個である ( $n=12$ )。なお、ばらつき ( $s$ ) は次式に基づいて算出したものである。

【0015】  
【数1】

\*

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

 $x$  : 測定値 $\bar{x}$  : 測定値の平均値

【0016】

【表1】

\*

比較例 No.	亜鉛合金中のビスマス 重量濃度 (ppm)	圧延温度 (℃)	20Ω JIS放電 $\bar{x}$	ばらつき $s$
1	1000	270	87.18時間	0.0965
2	3000	270	87.26時間	0.116
3	1000	350	87.28時間	0.0886
4	3000	350	87.52時間	0.0718

【0017】

※ ※ 【表2】

比較例 No.	亜鉛合金中のビスマス 重量濃度 (ppm)	圧延温度 (℃)	20Ω JIS放電 $\bar{x}$	ばらつき $s$
1	100	270	81.25時間	2.28
2	100	350	80.91時間	2.14
3	1000	180	86.70時間	0.649
4	1000	400	86.43時間	0.590
5	3000	180	86.50時間	0.632
6	3000	400	85.43時間	1.02

【0018】

★ ★ 【表3】

比較例 No.	亜鉛合金中の鉛の 重量濃度 (ppm)	圧延温度 (℃)	20Ω JIS放電 $\bar{x}$	ばらつき $s$
7	4000	180	86.09時間	0.326

【0019】表1～3から明らかなように、表面温度が270℃～350℃で熱圧延加工した負極缶を使用した電池では、電池性能のばらつき ( $s$ ) は小さく、品質が安定化していることが確認できる。また、ビスマス濃度が1000ppm未満では亜鉛合金の表面温度がこの範囲であっても電池性能にばらつきがあることがわかる。

【0020】以上の結果から、本発明のマンガン乾電池は、カドミウムや鉛を添加しない亜鉛合金負極缶を用いているにもかかわらず、放電特性の劣化がなくかつ品質のばらつきもない優れた製品であることがわかる。

【0021】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、カドミウムや鉛を添加しない亜鉛合金負極缶を用いながら放電特性の劣化がなくかつ品質のばらつきがないマンガン乾電池を提供することができる。

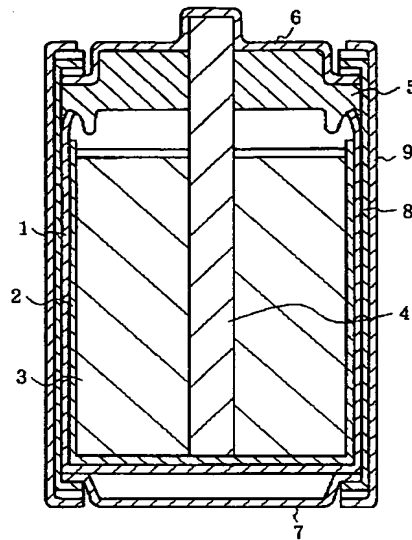
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例および比較例で用いたマンガン乾電池の縦断面図。

【符号の説明】

1…亜鉛負極缶、2セパレータ、3…正極合剤、4…炭素棒、5…封口体、6…正極端子板、7…負極端子板、8…絶縁チューブ、9…外装缶。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 前田 睦宏  
東京都品川区南品川三丁目4番10号 東芝  
電池株式会社内  
(72)発明者 宮坂 幸次郎  
東京都品川区南品川三丁目4番10号 東芝  
電池株式会社内

Fターム(参考) 5H003 AA10 BA05 BB02 BD01 BD04  
BD06  
5H015 AA09 BB05 EE01 HH11  
5H024 AA14 BB05 CC02 DD01 FF40  
HH11